

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98809180.1

C08L 51/00
C08J 5/18 B32B 25/08
B32B 27/30
//(C08L51/00, 33:
10, 33:12,
33:14, 71:02)

[43]公开日 2000 年 10 月 18 日

[11]公开号 CN 1270612A

[22]申请日 1998.9.14 [21]申请号 98809180.1

[30]优先权

[32]1997.9.16 [33]JP [31]250681/97

[86]国际申请 PCT/JP98/04137 1998.9.14

[87]国际公布 WO99/14272 日 1999.3.25

[85]进入国家阶段日期 2000.3.16

[71]申请人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 山宏毅 林田和明 北池幸雄

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 丙烯酸系薄膜和丙烯酸系层压制作

[57]摘要

含有 70—95 重量份的组分(A)和 5—30 重量份的组分(B)的丙烯酸系薄膜,其凝胶含量为 50—70%重量且在一个方向的断裂延伸率为 180 %或以上。所述组分(A),即含丙烯酸系橡胶共聚物由丙烯酸烷基酯单体、另一乙烯基单体和可与其共聚的可交联单体以及甲基丙烯酸酯和乙烯基单体构成的弹性共聚物构成。其中在以上聚合物中玻璃化转变温度超过 65℃的单体已被接枝且其凝胶含量至少 60%重量,接枝橡胶粒径为 0.08—0.16 微米,钙含量为 50—500ppm;组分(B),即丙烯酸基热塑性聚合物由甲基丙烯酸酯单体,丙烯酸酯单体和另一种乙烯基单体构成,其玻璃化转变温度为 65℃或以下,且重均分子量为 100000—300000。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 丙烯酸系薄膜, 它包括 70 至 95 重量份(A)含丙烯酸系橡胶聚合物和 5 至 30 重量份(B)丙烯酸基热塑性聚合物, 且(A) 含丙烯酸系橡胶聚合物和(B)丙烯酸基热塑性聚合物的总量为 100 重量份, 凝胶含量为 50 至 70%重量, 且一个方向的断裂延伸率为 180%或以上,

其中(A)含丙烯酸系橡胶聚合物包括一种含有 50 至 99.9%重量的丙烯酸的烷基酯单体单元、0 至 49.9%重量的其它可共聚乙烯基单体单元和 0.1 至 10%重量的可共聚可交联的单体单元的弹性共聚物, 以及包含 40 至 100%重量的甲基丙烯酸的酯和 0 至 60%重量的可与其共聚的乙烯基单体的单体或其混合物, 其中该单体或混合物的聚合物的玻璃化转变温度超过 65℃; (A)含丙烯酸系橡胶聚合物的凝胶含量至少为 60%重量, 接枝橡胶粒径为 0.08 至 0.16 微米, 而且钙含量为 50 至 500ppm;以及至少 10%的 10 至 400 重量份的单体或混合物粘接或接枝聚合到 100 重量份的弹性共聚物中, 和

其中(B) 丙烯酸基热塑性聚合物包括 50 至 100%重量的具有 1-4 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸酯的单体单元, 0 至 50%重量的丙烯酸单体单元, 和 0 至 50%至少一种其它可共聚乙烯基单体单元; 和 (B) 丙烯酸基热塑性聚合物具有 65℃或以下的玻璃化温度和 100000 至 300000 重均分子量。

2.按照权利要求 1 的丙烯酸系薄膜, 其中(A)含丙烯酸系橡胶聚合物是多层结构聚合物(AA), 作为基本结构, 它包括由 100 重量份包含 80-100%重量的具有 1-8 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯或具有 1-4 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸烷基酯(AA-a1),0-20%重量的具有可共聚双键的其它单体(AA-a2)和 0-10%重量的多官能单体(AA-a3)形成的单体混合物和 0.1-5 重量份的接枝交联剂构成的最内层聚合物(AA-a); 由 100 重量份含 80-100%重量的具有 1-8 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯(AA-b1), 0-20%重量的具有可共聚双键的其它单体(AA-b2)和 0-10%重量的多官能单体(AA-b3)的单体混合物, 以及

0.1-5 重量份接枝交联剂构成的交联弹性聚合物 (AA-b)；以及由 51-100%重量的具有 1-4 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯单体单元 (AA-c1)和 0-49%重量具有可共聚双键的其它单体的单体单元(AA-c2)构成的最外层聚合物(AA-c)，并具有超过 65℃的玻璃化转变温度；以及多层结构聚合物(A)在交联弹性聚合物(AA-b)层和聚合物(AA-c)层之间包括由 100 重量份的含 10-90%重量具有 1-8 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯(AA-d1)、90-10%重量的具有 1-4 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸烷基酯(AA-d2)、0-20%重量的具有可共聚双键的单体 (AA-d3)和 0-10%重量的多官能单体(AA-d4)的单体混合物和 0.1-5 重量份接枝交联剂形成的聚合物的至少一种中间体层(AA-d)作为中间体层，在中间体层中的丙烯酸烷基酯单体单元的数量由交联弹性聚合物(AA-b)层单调地朝聚合物(AA-c)的最外层方向降低；且其中多层结构聚合物的凝胶含量至少为 60%重量，接枝橡胶粒径为 0.08-0.16 微米和钙含量为 50-500ppm。

3.按照权利要求 1 的丙烯酸系薄膜，其中丙烯酸薄膜进一步包括 0.1-20 重量份聚合物(C)，它包含 50-100%重量的甲基丙烯酸甲酯单体单元和 0-50%重量的至少一种其它可共聚乙烯基单体单元且按照用 0.1 克聚合物溶于 100 毫升氯仿的溶液测定为高于 0.1 升/克。

4.按照权利要求 1 的丙烯酸系薄膜，其中丙烯酸基热塑性聚合物 (B)的玻璃化转变温度低于 60℃。

5.按照权利要求 1 的丙烯酸系薄膜，其中丙烯酸系薄膜进一步包括 0.5-5 重量份的聚亚烷基二醇。

6.按照权利要求 1 的丙烯酸系薄膜，其中丙烯酸系薄膜的表面光泽度为 50%或以下。

7.按照权利要求 6 的丙烯酸系薄膜，其中丙烯酸系薄膜进一步包括 1-40 重量份的具有羟基的线性聚合物(D)，它包括 1-80%重量的分别具有 1-8 个碳原子的烷基的丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯单体单元(D-1)，10-99%重量的具有 1-13 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸烷基酯的单体单元(D-2)，0-79%重量的具有 1-8 个碳原子的

烷基的丙烯酸烷基酯单体单元(D-3),和 0-50%重量的至少一种其它可共聚乙烯基单体单元(D-4)。

8.按照权利要求 1 或 6 的丙烯酸系薄膜,其中丙烯酸系薄膜含有 0.1-0.5%重量的紫外线吸收剂。

9.按照权利要求 8 的丙烯酸系薄膜,其中紫外线吸收剂是具有 300 或以上的苯并三唑或三嗪类紫外线吸收剂。

10.一种丙烯酸系层压制件,包括层压的和粘接的按照权利要求 1 或 6 的丙烯酸系薄膜。

11.一种丙烯酸系层压制件建筑材料,包括层压的和粘接的按照权利要求 1 或 6 的丙烯酸系薄膜。

12.按照权利要求 10 的丙烯酸系层压制件,其中按照权利要求 1 或 6 的丙烯酸系薄膜层压和粘接到印刷或非印刷的聚烯烃或含有它作为主要成份的树脂上。

13.按照权利要求 10 的丙烯酸系层压制件,其中按照权利要求 1 或 6 的丙烯酸系薄膜层压和粘接到印刷或非印刷的 ABS 或含有它作为主要成份的树脂上。

14.按照权利要求 10 的丙烯酸系层压制件,其中按照权利要求 1 或 6 的丙烯酸系薄膜层压和粘接到印刷或非印刷的聚碳酸酯或含有它作为主要成份的树脂上。

15.按照权利要求 10 的丙烯酸系层压制件,其中按照权利要求 1 或 6 的丙烯酸系薄膜层压和粘接到印刷或非印刷的聚氯乙烯或含有它作为主要成份的树脂上。

16.按照权利要求 10 的丙烯酸系层压制件,其中按照权利要求 1 或 6 的丙烯酸系薄膜层压和粘接到印刷或非印刷的聚酯或含有它作为主要成份的树脂上。

17.按照权利要求 10 的丙烯酸系层压制件,其中按照权利要求 1 或 6 的丙烯酸系薄膜已经被印刷并且被层压和粘接。

说 明 书

丙烯酸系薄膜和丙烯酸系层压制件

本发明涉及一种具有良好的加工性的丙烯酸系薄膜和由层压和粘接这种薄膜得到的丙烯酸系层压制件。

已经知道，丙烯酸系树脂、特别是甲基丙烯酸甲酯基树脂是透明性和抗老化性方面优异的树脂，并广泛用于注塑、挤塑等等。不过，这些甲基丙烯酸甲酯基树脂一般很脆，不适用作薄膜或片材。因此，已做出各种尝试来获得柔韧性得到改进并可用作薄膜或片材的薄膜用组合物。这些尝试包括例如使用按美国专利 4508875A 介绍的多层结构聚合物和开发 JP-B-6-45737 介绍的丙烯酸系橡胶共混物。上述薄膜用组合物的问题是尽管形成基料的聚合物的 T_g （以下称作基料 T_g ）相当高并且所得薄膜具有约 100% 的断裂延伸率以及由此薄膜可满意地用于常规保护膜，但薄膜不能弯曲，而且在很小的曲率半径下进行弯曲或在高速下进行弯曲时薄膜破碎。所以，这些组合物的用途收到限制。此外，如 JP-B-62-19309 所述，当基料 T_g 简单下降时，耐溶剂性和抗热水增白性变差，而且成膜性也变差，使制备满意的薄膜变得很困难。

本发明人进行了深入研究，解决了上述问题。结果发现，通过选择 65°C 或以下的基料 T_g ，将其重均分子量提高到 100000 至 300000（高于以前的重均分子量）并将薄膜组合物的凝胶含量提高到 50 至 70% 重量，断裂延伸率增大到高达 180% 或以上，而不使耐溶剂性和成膜性劣化；还发现，通过加入 0.5 至 5 重量份的聚亚烷基二醇可以改进抗热水增白性，而且当断裂延伸率为 180% 或以上时，在很小的曲率半径下和在高速下，薄膜可弯曲，致使薄膜在加工时具有不断裂的倾向。

所以，本发明的要点是丙烯酸系薄膜，它包括 70 至 95 重量份(A)

含丙烯酸系橡胶聚合物和 5 至 30 重量份(B)丙烯酸基热塑性聚合物，且(A) 含丙烯酸系橡胶聚合物和(B)丙烯酸基热塑性聚合物的总量为 100 重量份，凝胶含量为 50 至 70%重量，且一个方向的断裂延伸率为 180%或以上，

其中(A)含丙烯酸系橡胶聚合物包括一种含有 50 至 99.9%重量的丙烯酸烷基酯单体单元、0 至 49.9%重量的其它可共聚乙烯基单体单元和 0.1 至 10%重量的可共聚可交联的单体单元的弹性共聚物，以及包含 40 至 100%重量的甲基丙烯酸的酯和 0 至 60%重量的可与其共聚的乙烯基单体的单体或其混合物，其中单体或混合物的聚合物的玻璃化转变温度超过 65℃；(A)含丙烯酸系橡胶聚合物的凝胶含量至少为 60%重量，接枝橡胶粒径为 0.08 至 0.16 微米，而且钙含量为 50 至 500ppm；以及至少 10%的 10 至 400 重量份的单体或混合物粘接到和接枝聚合到 100 重量份的弹性共聚物中，和

其中(B) 丙烯酸基热塑性聚合物包括 50 至 100%重量的具有 1-4 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸的酯单体单元，0 至 50%重量的丙烯酸的酯单体单元，和 0 至 50%重量至少一种其它可共聚乙烯基单体单元；和(B) 丙烯酸基热塑性聚合物具有 65℃或以下的玻璃化转变温度和 100000 至 300000 重均分子量，和通过层压丙烯酸薄膜得到的制品。

用于本发明的含丙烯酸系橡胶聚合物(A)是具有两层或多层的多层结构的接枝共聚物，这些层中含有丙烯酸烷基酯单体单元作为橡胶的主要组分并具有赋予树脂组合物优良的耐冲击性和延伸率的功能。

用于本发明的含丙烯酸系橡胶聚合物(A)可通过以下方法获得：以一步或多步共聚合含有 50-99.9%重量的丙烯酸烷基酯单体单元、0-49.9%重量的可共聚的其它乙烯基单体单元和 0.1-10%重量的可共聚可交联的单体单元的单体混合物得到弹性共聚物，然后在 100 重量份以上得到的弹性共聚物存在下，以一步或多步聚合 10-400 重量

份含有 40-100%重量的甲基丙烯酸酯和 0-60%重量的可与其共聚的乙烯基单体或其混合物，单体或其混合物的聚合物的玻璃化转变温度大于 65℃。当弹性共聚物中的丙烯酸烷基酯单体单元的含量低于 50%重量时，不能赋予薄膜足够的柔韧性。存在其丙烯酸烷基酯单体单元含量低于 50%重量这样一层作为弹性共聚物内的芯层是允许的，只要在弹性共聚物中丙烯酸烷基酯单体单元含量总体来说（包括芯层在内）是 50%重量或以上即可。当可交联单体单元的含量低于 0.1%重量时，得不到足够的交联效果；当含量超过 10%重量时，所得弹性性能劣化。

这里，可使用的丙烯酸酯是具有 1-8 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯，例如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸正辛酯等等，它们可单独使用或混合使用。优选低 T_g 的丙烯酸烷基酯，最优选丙烯酸丁酯。可聚合的乙烯基单体可以是常规物质，包括例如丙烯酸或甲基丙烯酸高级烷基酯，丙烯酸或甲基丙烯酸低级烷氧基酯，丙烯酸或甲基丙烯酸氰基乙酯，丙烯酸或甲基丙烯酸酯，丙烯酸或甲基丙烯酸，苯乙烯，烷基取代的苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈，马来酸，富马酸和乙烯基甲苯等等，但不局限于此。所用的甲基丙烯酸酯优选是具有 1-4 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸烷基酯，例如，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸丁酯，它们可单独使用或混合使用。

可交联的单体没有特别限制，但优选二甲基丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸丁二醇酯，丙烯酸烯丙基酯，甲基丙烯酸烯丙基酯，氰脲酸三烯丙基酯，异氰脲酸三烯丙基酯，二乙烯基苯，马来酸二烯丙基苯，三丙烯酸三羟甲基酯和肉桂酸烯丙基酯；它们可单独使用或以两种或多种组合使用。

在含丙烯酸系橡胶聚合物(A)中，特别优选下述多层结构的聚合物(AA)，因为其耐弯曲增白性更好。

用于本发明的多层结构聚合物(AA)用的单体组合物如下。用于构成多层结构聚合物(AA)中最内层聚合物(AA-a)的具有 1-8 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯和具有 1-4 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸烷基酯是上面所述的物质，它们可单独使用或混合使用。这些丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯单体单元(AA-a1)的含量是 80-100%重量。在后面的多级反应中作为单体的这些丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯最优选始终如一地使用，但根据最终目的，也可以使用两种或多种单体或另一种丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯的混合物。

优选使用的具有可共聚双键的单体(AA-a2)最好是这样的丙烯酸系单体，象丙烯酸高级烷基酯，丙烯酸低级烷氧基酯，丙烯酸氰基乙酯，丙烯酰胺，丙烯酸和甲基丙烯酸；其用量范围是 0-20%重量。此外，(AA-a)组分可含有超过 20%重量的诸如苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈之类的单体单元。

优选使用的多官能单体(AA-a3)包括二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯，例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯和丙二醇二甲基丙烯酸酯。聚乙烯基苯，例如二乙烯基苯和三乙烯基苯，以及二丙烯酸亚烷基二醇酯也可使用。这些单体能使它们所含的层本身有效地交联，但不影响中间层键合其它层。即使不使用多官能单体(AA-a3)，也可得到稳定性非常好的多层结构，只要存在接枝—交联剂，但在确实要求很好的热强度的情况下，它们可根据目的用途，任选地以 0-10%重量的范围使用。

所用的接枝—交联剂包括可共聚的 α ， β -不饱和羧酸或二羧酸的烯丙基、甲代烯丙基或丁烯基酯，优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或富马酸的烯丙基酯。特别是，甲基丙烯酸烯丙基酯具有优良的作用。此外，氰脲酸三烯丙基酯和异氰脲酸三烯丙基酯也能有效地作为接枝—交联剂。这种接枝—交联剂主要以该酯的共轭不饱和键形式反应，该反应要比烯丙基、甲代烯丙基或丁烯基快很多，并且

参与化学键合。在反应过程中，主要部分的烯丙基、甲代烯丙基或丁烯基在聚合下一层聚合物过程中有效反应，从而在相邻的两层之间形成接枝键。

接枝—交联剂的用量非常重要。相对于 100 重量份总量的上述组分(AA-a1)至(AA-a3)，其用量为 0.1-5 重量份、优选 0.5-2 重量份。当用量为 0.1 重量份或以下时，有效量的接枝键太小。当用量超过 5 重量份时，与第二步聚合形成的交联弹性聚合物(AA-b)的反应程度变大，导致包括两层弹性体结构的两层交联橡胶弹性体的弹性下降。

在本发明的多层结构聚合物(AA)中的最内层聚合物(AA-a)的含量为 5-35%重量，优选 5-15 重量，并且优选要比交联的弹性聚合物(AA-b)的含量小。

构成多层结构聚合物(AA)的交联的弹性体(AA-b)是主要组分，它赋予了所述多层结构聚合物橡胶弹性。用于构成弹性体的(AA-b1)-(AA-b3)组分和接枝—交联剂等等分别是用于上述最内层聚合物(AA-a1)-(AA-a3)的那些物质。这些组分的用量是 80-100%重量(AA-b1)组分，0-20%重量(AA-b2)组分和 0-10%重量(AA-b3)组分，并且相对于 100 重量份的(AA-b1)-(AA-b3)总量，接枝—交联剂的用量为 0.1-5 重量份。

在本发明的多层结构聚合物(AA)中的交联的弹性聚合物(AA-b)的含量优选为 10-45%重量，并且优选高于上述最内层聚合物(AA-a)的含量。

构成本发明的多层结构聚合物(AA)的最外层聚合物(AA-c)参与了将所需成型性和机械性赋予多层结构聚合物。用于构成聚合物的(AA-c1)和(AA-c2)组分是等同于上述组分(AA-a1)和组分(AA-a2)的物质。组分的用量是 51-100%重量的(AA-c1)和 0-49%重量的(AA-c2)。在多层结构弹性聚合物(AA)中的最外层聚合物(AA-c)的玻璃化转变温度超过 65℃。当温度不高于 65℃时，在聚合后凝结和干燥时可能

出现结块，结果不能采用常规工业的和经济的干燥法。从不形成凝胶和溶于溶剂的聚合物组分的组成可以判断最外层聚合物的玻璃化转变温度。

在本发明的多层结构弹性聚合物(AA)中，最外层聚合物(AA-c)含量是 10-80%重量，优选 40-60%重量。

本发明的多层结构聚合物(AA)包括上述最内层聚合物(AA-a)，交联弹性聚合物(AA-b)和最外层聚合物(AA-c)作为基本结构，此外，在聚合物(AA-b)层和聚合物(AA-c)层之间，还有至少一层由 100 重量份的单体混合物和 0.1-5 重量份接枝—交联剂形成的聚合物构成的中间层(AA-d)，所述单体混合物包括 10-90%重量的具有 1-8 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯(AA-d1)、90-10%重量的具有 1-4 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸烷基酯(AA-d2)、0-20%重量的具有可共聚双键的单体(AA-d3)和 0-10%重量的多官能单体(AA-d4)，如此提供中间层，以便在中间层(AA-d)中的丙烯酸烷基酯的数量总是由交联的弹性聚合物(AA-b)向最外层(AA-c)方向下降。这里所用的(AA-d1)-(AA-d4)组分和接枝—交联剂是等同于最内层聚合物(AA-a)所用的各组分的。在中间层中使用接枝—交联剂(AA-d)对于紧密粘合各层是很有必要的，由此可得到几种优良特性。

在本发明多层结构聚合物(AA)中中间层(AA-d)含量是 5-35%重量。当此含量低于 5%重量时，该层损伤了中间层所需的功能。含量高于 35%重量也没好处，因为所得最终聚合物的综合性很差。含 5%重量或以上的中间层(AA-d)能使其防止在弯曲加工时增白。

在本发明中，含丙烯酸系橡胶聚合物(A)的凝胶含量必须是 60%重量或以上，优选 70%重量或以上。这里凝胶含量包括一层或多层交联的橡胶弹性体本身和一种接枝为交联的橡胶弹性体的组分。术语“凝胶”系指通过制备 1%重量的含丙烯酸系橡胶聚合物的甲乙酮溶液，让该溶液于 25℃静置一昼夜，然后将所得溶液以 16000rpm 离心分离 90 分钟得到的不溶物的重量百分数值。当含丙烯酸系橡胶

聚合物(A)凝胶含量低于 60%重量时,所得薄膜的断裂延伸率往往低于 180%。由于所得薄膜组合物的凝胶含量必须是 50%重量—70%重量,所以凝胶含量必须根据含丙烯酸系橡胶聚合物(A)与丙烯酸基热塑性聚合物(B)的混合比进行调节。

含丙烯酸系橡胶聚合物(A)的接枝橡胶粒径必须是 0.08-0.16 微米。通过用电子显微镜进行观察可以确定接枝橡胶粒径。当接枝橡胶粒径低于 0.08 微米时,薄膜往往易碎,而且断裂延伸率很可能低于 180%。当粒径超过 0.16 微米时,细微不均匀性往往在薄膜表面上拓展,导致透明性劣化,断裂延伸率下降。

含丙烯酸系橡胶聚合物(A)必须具有 50-500ppm 的钙含量。当钙含量低于 50ppm 和高于 500ppm 时,薄膜往往具有很差的抗热水增白性。

作为制备本发明的含丙烯酸系橡胶聚合物(A)的方法,最合适的聚合方法是采用乳液聚合法的连续多级聚合法,但该方法并不限于此。例如,也可以在乳液聚合之后进行乳液悬浮聚合,即在聚合最外层聚合物时将聚合系统转化为悬浮聚合系统。

用于本发明的丙烯酸基热塑性聚合物(B)是一种包括 50-100%重量的具有 1-4 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸酯单体单元, 0-50%重量的丙烯酸酯单体单元和 0-50%重量的至少一种可共聚的其它乙烯基单体单元的热塑性聚合物,它具有 65℃或以下的玻璃化转变温度,且重均分子量为 100000-300000。聚合物的玻璃化转变温度优选低于 60℃。当玻璃化转变温度高于 65℃时,断裂延伸率往往低于 180℃。丙烯酸基热塑性聚合物(B)的玻璃化转变温度越低,聚合物改进薄膜的断裂延伸率的效果就越高,但当温度太低时,往往很难形成薄膜。玻璃化转变温度优选不低于 40℃和低于 60℃。聚合物的重均分子量低于 100000 或高于 300000 是不优选的,因为薄膜在成膜时易于断裂。丙烯酸基热塑性聚合物(B)是一种不同于含丙烯酸系橡胶聚合物(A)的最外层聚合物的聚合物组分的组分,它不形成凝胶且溶于溶

剂；通过单独聚合和加入本发明的聚合物，可毫无困难地进行干燥和其它操作，即使当玻璃化转变温度相当低时亦如此。

可用于丙烯酸基热塑性聚合物(B)的甲基丙烯酸酯的例子包括甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，和甲基丙烯酸丁酯，等等，最优选甲基丙烯酸甲酯。可使用的丙烯酸酯的例子包括丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯，等等。丙烯酸酯的用量是 0-50%重量，优选 0.1-40%重量。可使用的可共聚的其它乙烯基单体可以是本领域已知的单体。

制备丙烯酸基热塑性聚合物(B)的方法没有特别限制，可以是常规方法，例如悬浮聚合、乳液聚合和本体聚合。在本发明中，必须使用链转移剂，以便将丙烯酸基热塑性聚合物(B)的重均分子量调节到规定范围。所用的链转移剂可以是已知物质，优选硫醇。链转移剂的数量必须根据单体的种类和组成适当确定。

用于本发明的聚合物(C)是一种包括 50-100%重量的甲基丙烯酸甲酯单体单元和 0-50%重量的至少一种可与其共聚的其它乙烯基单体的热塑性聚合物，且聚合物的比浓粘度(用 0.1 克溶于 100 毫升氯仿中的聚合物溶液于 25℃测定高于 0.1 升/克)。这种聚合物是一种用于改进成膜特性的组分。优选使用聚合物(C)，因为即使不用聚合物(C)也可以成膜，但降低了熔体张力并因此难以成膜，除非降低成膜时的挤出速率和降低树脂温度，这样使得薄膜的生产率变差，而且提高了膜厚的不均匀性。

聚合物(C)的比浓粘度是一重要要素。当比浓粘度是 0.1 升/克或以下时，不能形成厚度精度良好的薄膜。所用的聚合物(C)的比浓粘度一般高于 0.1 升/克和不高于 2 升/克，优选高于 0.1 升/克和不高于 1.2 升/克。可与本发明用的聚合物(C)的甲基丙烯酸甲酯共聚的乙烯基单体的例子是丙烯酸烷基酯，甲基丙烯酸烷基酯，芳族乙烯基化合物和乙烯基氯化物化合物。聚合优选乳液聚合法进行。聚合物可通过常规乳液聚合法和后处理，以粉末形式回收。

本发明的丙烯酸薄膜是这样一种薄膜，该薄膜包括分别以上述方法得到的含丙烯酸系橡胶聚合物(A)、丙烯酸基热塑性聚合物(B)和，需要的话，聚合物(C)。

在本发明中，尽管不用聚合物(C)就可成膜，但优选 0.1-20% 重量的聚合物(C)，以获得满意的成膜性。当其量高于 20 重量份时，所得树脂组合物的粘度往往太高，导致成膜性劣化。

含丙烯酸系橡胶聚合物(A)的用量为 70-95 重量份。所得薄膜的凝胶含量必须是 50%重量—70%重量。这里的凝胶含量可通过类似于前述测定凝胶含量的方法确定。当薄膜的凝胶含量低于 50%重量时，薄膜的断裂延伸率不能超过 180%且薄膜在弯曲加工时断裂。当凝胶含量超过 70%重量时，成膜性往往变差，膜厚的不均匀性增大。含丙烯酸系橡胶聚合物(A)的用量规定为 70-95 重量份，以便将薄膜的凝胶含量调节到 50%重量—70%重量。

丙烯酸基热塑性聚合物(B)的用量为 5-30 重量份。丙烯酸基热塑性聚合物(B)用作所得基料的主要成份。当聚合物的用量低于 5 重量份时，薄膜的断裂延伸率超过 180%并且薄膜在弯曲加工时断裂。不优选大于 30 重量份的用量，因为所得薄膜的凝胶含量变为低于 50%重量。

本发明的丙烯酸系薄膜可根据需要与常规化合成份一起加入，例如可一起加入稳定剂、润滑剂、加工助剂、增塑剂、抗冲击助剂、发泡剂、填料、着色剂、消光剂、聚亚烷基二醇和紫外线吸收剂。特别优选的添加剂是紫外线吸收剂、消光剂和聚亚烷基二醇。加入紫外线吸收剂比较有利，因为它通过赋予抗老化性而保护基材。加入消光剂比较有利，因为近年来优选的表面。可根据装饰设计的目 的效果的需要，选择掺入了剂的薄膜光泽度，但是表面的光泽度优选 10%—100%，对于实际应用来说，更优选不高于 50%。当表面光泽度高于 50%时，在薄膜加工时加热的情况下，表面光泽度往往很高，这很不利。加入聚亚烷基二醇比较有利，以改进抗热水增白

性。

紫外线吸收剂的加入量优选为 0.1-5%重量。当加入量低于 0.1%重量时，实际得不到抗老化性的改进作用，因为单位面积紫外线吸收剂的量很小。加入量超过 5%重量不经济而很不利。通常推荐加入 1.0%—3.0%重量的吸收剂。所用的紫外线吸收剂的分子量优选不低于 300，更优选不低于 400。当使用分子量低于 300 的紫外线吸收剂时，吸收剂往往在成膜或薄膜加工时挥发，很可能沾污辊子等等，此外所得薄膜抗老化性差。对紫外线吸收剂的种类没有特别限制，但特别优选使用分子量为 400 或以上的苯并三唑类或分子量为 400 或以上的三嗪类紫外线吸收剂。前者的具体例子有 Ciba-Geigy 有限公司的 Tinuvin 234(商标) 和 Asahi Denka 的 Adekastab LA-31 (商标)，后者的具体例子有 Ciba-Geigy 有限公司的 Tinuvin 1577(商标)。

所用的消光剂可以是本领域已知的那些物质。例如，可以组合使用无机颗粒，例如云母和滑石，有机交联颗粒，例如苯乙烯交联的颗粒，聚甲基丙烯酸甲酯交联的颗粒，聚氨酯交联的颗粒和硅氧烷交联的颗粒（它们分别具有 0.5-20 微米的平均粒径）或具有羟基的线性聚合物(D)。在这些消光剂中，最优选具有羟基的线性聚合物(D)。可仅以少量使用无机颗粒或有机交联颗粒，因为使用这些颗粒极大地破坏所得薄膜的断裂延伸率，因此不能明显降低薄膜光泽度。当使用具有羟基的聚合物(D)时，它可以大量加入，因为它实际上对断裂延伸率没有不利影响，因此可得到具有所需光泽的薄膜。

用于本发明的具有羟基的线性聚合物(D)可通过聚合 1-80%重量的具有 1-8 个碳原子的烷基的丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯单体单元、10-99%重量的具有 1-13 个碳原子的烷基的甲基丙烯酸羟烷基酯单体单元、0-79%重量的具有 1-8 个碳原子的烷基的丙烯酸羟烷基酯单体单元和 0-50%重量的至少一种可共聚的其它单体单元的单体单元而得到。

用于具有羟基的线性聚合物(D)的丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙

烯酸羟烷基酯(D-1)可以是例如甲基丙烯酸 2-羟乙酯, 甲基丙烯酸 2-羟丙酯, 甲基丙烯酸 2,3-二羟丙酯, 丙烯酸 2-羟乙酯和丙烯酸 4-羟丁酯。其中特别优选甲基丙烯酸 2-羟乙酯。丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯的用量是 1-80%重量。当用量低于 1%重量时, 消光效果不够。另一方面, 高于 80%重量的用量一般是导致延伸率下降或表面状况差。能有利开发良好的效果的用量范围是 5-50%重量, 优选 20-50%重量。

用于具有羟基的线性聚合物(D)的甲基丙烯酸烷基酯(D-2)优选是低级甲基丙烯酸烷基酯, 例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯, 特别优选甲基丙烯酸甲酯。甲基丙烯酸烷基酯的用量必须在 10—99%重量之间, 优选 30-85%重量。

用于具有羟基的线性聚合物(D)的丙烯酸烷基酯(D-3)可以在 0-79%重量范围使用。具体地说, 低级丙烯酸烷基酯, 例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯可有利地使用。丙烯酸烷基酯的用量范围是优选 0.5-40%重量, 更优选 5-25%重量。

在本发明具有羟基的线性聚合物(D)中, 可进一步使用至多 50%重量的至少一种其它的乙烯基单体。具体地说, 可以使用已知单体, 包括乙烯基—芳族单体, 例如苯乙烯, 乙烯基甲苯, α —甲基苯乙烯和卤代苯乙烯, 甲基丙烯酸, 富马酸, 马来酸和可共聚的羧酸及其酯(其中排除具有 1-13 个碳原子的烷基的甲基丙基酸烷基酯和具有 1-8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯), 乙烯基卤化物, 例如氯乙烯和溴乙烯, 乙烯基酯, 例如乙酸乙烯酯和丙烯腈。

具有羟基的线性聚合物(D)的特性粘度优选控制在 0.05-0.3 升/克, 以便聚合物可达到良好的特性。特别是, 用聚合度控制剂, 例如硫醇控制特性粘度。所用的硫醇包括例如正辛基硫醇, 正十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇, 但控制剂并不限于此, 也可使用其它已知物质。

在本发明中, 制备具有羟基的线性聚合物(D)的方法没有特别限

制，但由于成本上的优势，优选使用悬浮聚合法。悬浮聚合使用的引发剂可以是常规悬浮聚合用的物质，包括有机过氧化物和偶氮化合物。所用的悬浮稳定剂可以是常用物质，例如有机胶体高分子物质，无机胶体高分子物质，无机细颗粒，及其与表面活性剂的组合。悬浮聚合一般是通过在悬浮稳定剂存在下，将单体与聚合引发剂一起进行水悬浮聚合来进行的。另外，也可以将单体可溶的聚合物溶于该单体并进行悬浮聚合。

由此得到的具有羟基的线性聚合物(D)的化合量是在 1-40 重量份之间。为了得到良好的消光特性，其优选用量不低于 2.0 重量份。

在本发明中，优选加入 0.5-5 重量份的聚亚烷基二醇。加入聚亚烷基二醇可以改进薄膜的抗热水增白性。所用的聚亚烷基二醇可以是已知物质，例如聚乙二醇，聚丙二醇，或其烷基醚。其中最优选聚乙二醇。对于聚亚烷基二醇的分子量没有特别限制，但由于易于处置和经济优势的原因，优选分子量由几千到几万的聚亚烷基二醇。

生产用于本发明的丙烯酸薄膜的方法可以是熔融流延法和熔融挤出法中的任一种方法，例如 T-模头法和吹膜挤出法，但由于经济优势的原因，优选 T-模头法。

丙烯酸薄膜的厚度一般不大于 300 微米，优选 30 微米—300 微米。当厚度低于 30 微米时，外观得不到足够的深度。当厚度大于 300 微米时，由于刚度因此会太大，导致层压性和第二加工性（加工质量）劣化，把它用作薄膜是很困难的。此外，由于单位重量提高，经济上很不利。此外，在成膜时产生困难，不能稳定生产薄膜。

本发明的丙烯酸薄膜用于与不同树脂片材、纸、木材、金属板等等一起层压。尽管与丙烯酸薄膜一起层压的基材没有特别限制，但特别优选使用聚烯烃片材或含有它作为主要成份的树脂、ABS 或含有它作为主要成份的树脂、聚碳酸酯或含有它作为主要成份的树脂、聚氯乙烯或含有它作为主要成份的树脂、聚氨酯或含有它作为

主要成份的树脂、聚酯或含有它作为主要成份的树脂。所用的树脂片材可以是印刷品或非印刷品。此外，丙烯酸薄膜可以在它印刷之后使用。

以下说明使用本发明薄膜的具体实例。由本发明得到的丙烯酸系薄膜在使用或不使用粘合剂的情况下层压到已印有颗粒图案或类似物树脂片材上，所得产品进一步与树脂模塑件、木件、成型的金属制品等等层压，由此得到的层压制件用于车辆内部饰层、家俱和建筑材料，例如室内材料和护壁板。本发明的丙烯酸系层压制件具有特别好的抗老化性，因此适用于作为建筑材料。本发明的丙烯酸系薄膜具有180%或以上的断裂延伸率，因此当薄膜与不同片材层压并进行弯曲加工、拉伸—层压加工等等时薄膜可以承受，而不致于断裂，因此层压制件制作复杂形状形状的能力精良。如果断裂延伸率很小，在树脂片材工件层压到不同模塑品和成型制品时薄膜断裂。

以下参考实施例详细说明本发明，但本发明并不受这些实施例的限制。在实施例中，“份”意指“重量份”，“%”意指“重量%”（只是表2中的拉伸断裂延伸率的“%”和表面光泽度的“%”除外）。在实施例中使用的缩略语的定义如下。

MMA 甲基丙烯酸甲酯

MA 丙烯酸甲酯

BuA 丙烯酸丁酯

BD 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯

AMA 甲基丙烯酸烯丙基酯

St 苯乙烯

EA 丙烯酸乙酯

HEMA 甲基丙烯酸2-羟乙酯

CHP 氢过氧化枯烯

NOM 正辛基硫醇

按以下方法测定含丙烯酸系橡胶聚合物(A)、含丙烯酸基热塑性聚合物(B)、聚合物(C)和所得薄膜的特性。

1) 含丙烯酸系橡胶聚合物(A)的粒径

使用光散射光度计 DLS-700(Otsuka Denshi K.K.产), 通过动态光散射法测定由乳液聚合法得到的含丙烯酸系橡胶聚合物(A)的聚合物胶乳的最终粒径。

2) 含丙烯酸系橡胶聚合物(A)和丙烯酸基热塑性聚合物(B)的最外层的玻璃化转变温度

按照 Fox 方程对它们测定。

3) 丙烯酸基热塑性聚合物(B)的重均分子量

使用 Shimadzu LC-6A 系统 (Shimadzu K.K.产), 三个相连的 KF-805L 柱 (Showa Denko K.K.产) 用作 GPC 柱, THF 用作溶剂进行测定, 并转换成聚苯乙烯进行计算。

4) 聚合物(C)比浓粘度

使用 0.1 克溶于 100 毫升氯仿的聚合物溶液, 于 25℃ 进行测定。

5) 薄膜的表面光泽度

使用光泽计 (GM-26D 型, Murakami Color Research Laboratory 产), 以 60°角测定薄膜的表面光泽度。

6) 成膜性

通过 T—模头法形成 75 微米厚的薄膜样品; 当以机器方向测定厚度不均匀度不大于 10 微米时, 成膜性定义为 O, 厚度不均匀度大于 10 微米时, 成膜性定义为 Δ, 当由于薄膜断裂得不到薄膜样品时, 成膜性定义为 X。

7) 薄膜的拉伸断裂延伸率的测定

按照 JIS Z170-2 测定 75 微米厚的薄膜的拉伸断裂延伸率。

8) 薄膜的抗热水增白性

将 75 微米厚的薄膜样品浸入 90℃ 的热水中 2 小时, 然后取出, 室温干燥 16 小时, 然后测定其白度。

9) 丙烯酸系层压制件的弯曲测试

用环氧类粘合剂将丙烯酸系层压制件粘到 5 毫米厚的木板上, 在板的背面切 V-型切口, 然后将系统进行 V-型切口弯曲。当薄膜出现断裂时, 测试结果定义为 X, 当弯曲部分变白时, 它定义为 Δ, 当既不出断裂也不出现增白并得到良好的结果时, 它定义为 O。

10) 丙烯酸层压制件的抗老化性

使用 I-Super UV-测试仪 (金属卤化物灯类, Dainippon Plastic K.K.), 以 100 毫瓦/平方厘米强度的紫外线, 从层压了丙烯酸薄膜的表面一侧照射丙烯酸系层压制件。当观察到严重脱色时, 结果定义为 XX, 当观察到一些脱色时, 定义为 X, 而当观察不到脱色时, 定义为 O。

实施例 1 和 2

a) 含有丙烯酸系橡胶聚合物(A-1)的制备

在反应器中放入以下 (i) 中所示原料和 (ii) 中所示的一半量原料, 并在 80℃ 氮气氛下搅拌聚合 90 分钟。然后, 将 ii) 中所示剩下一半量的原料在 90 分钟内连续加入并且再聚合 120 分钟以获得弹性体胶乳。

向所得弹性体胶乳中依次加入 (iii) 中所示的原料, 然后搅拌, 在 80℃ 和 45 分钟内连续加入 (iv) 中所示的原料, 然后于 80℃ 进一步连续聚合 1 小时, 以得到含丙烯酸系橡胶聚合物(A)胶乳。由此得到的含丙烯酸系橡胶聚合物(A-1)的粒径为 0.12 微米。含丙烯酸系橡胶聚合物(A-1)的最外层玻璃化转变温度为 97℃。

使用氯化钙, 对含丙烯酸系橡胶聚合物(A-1)胶乳进行絮凝, 聚集和凝固, 然后过滤, 水洗, 然后干燥, 得到含丙烯酸系橡胶聚合物(A-1)。所得含丙烯酸系橡胶聚合物(A-1)的凝胶含量为 80%重量, 钙含量为 150ppm。

(i)

去离子水

300 份

二辛基硫代琥珀酸钠	2.0 份
甲醛磺酸钠	0.5 份
硫酸亚铁	0.00024 份
乙二胺四乙酸二钠	0.00072 份
(ii)	
BuA	80.0 份
St	19.0 份
AMA	1.0 份
CHP	0.3 份
(iii)	
去离子水	5 份
甲醛磺酸钠	1.2 份
(iv)	
MMA	76.6 份
EA	3.2 份
NOM	0.28 份
CHP	0.24 份

b) 丙烯酸基热塑性聚合物(B-1) 的制备

在反应器中放入 200 份已用氮气冲洗的去离子水, 77 份 MMA, 23 份 BuA, 3 份过氧化苯甲酰, 0.12 份 NOM, 32 份 MMA 与甲基丙烯酸钾共聚物悬浮稳定剂的水溶液 (3.3%) 和 0.004 份硫酸镁悬浮稳定助剂, 所得混合物在搅拌下于 70℃ 进行聚合。在证实聚合峰之后, 在 90℃ 搅拌下热处理聚合混合物 30 分钟。冷却后, 所得球形颗粒洗涤和干燥, 得到丙烯酸基热塑性聚合物(B-1)。

由此得到的丙烯酸基热塑性聚合物(B-1)的玻璃化转变温度的计算值为 51℃, 重均分子量为 200000。

c) 聚合物(C)的制备,

在反应器中放入 200 份已用氮气冲洗的去离子水, 1 份油酸钾乳化剂和 0.3 份过硫酸钾。之后, 加入 40 份 MMA, 10 份 BuA 和 0.005 份 NOM, 并将所得混合物于 65℃ 氮气气氛下搅拌 3 小时, 以完成聚合反应。接着, 滴加含 48 份 MMA 和 2 份 BuA 的单体混合物, 历时 2 小时, 滴加完毕, 使反应混合物静置 2 小时以完成聚合。由此得到的胶乳加入到 0.25% 硫酸水溶液中, 以便将聚合物进行酸—絮凝, 并将絮凝的聚合物脱水, 水洗, 和干燥, 得到粉末状聚合物。由此得到的共聚物的比浓粘度 $\eta_{sp/c}$ 为 0.38 升/克。

d) 具有羟基的线性聚合物(D)的制备

在配有搅拌器、回流冷却器、氮气入口等等的反应器中放入以下混合物。

MA	20 份
MMA	60 份
HEMA	20 份
NOM	0.08 份
过氧化月桂酰	1 份
三代磷酸钙	5 份
去离子水	250 份

用氮气彻底置换反应器内气氛, 然后在搅拌下将上述混合物加热到 75℃, 并在氮气流下使聚合进行。2 小时之后, 反应混合物加热到 90℃, 在此条件下保持 45 分钟以完成聚合反应。聚合产物脱水干燥, 得到具有羟基的线性聚合物(D)。

线性聚合物的特性粘度的测定值为 0.11 升/克。

e) 丙烯酸系薄膜的制备

使用 Henschel 混合器, 以表 1 所示的不同混合比混合分别以上述方法得到的含丙烯酸系橡胶聚合物(A-1)、丙烯酸基热塑性聚合物(B-1)、聚合物(C)和具有羟基的线性聚合物(D), 以及其它添加剂。用 40 毫米直径的螺杆型挤出机 (L/D=26), 在机筒温度 200℃—260

℃和模头温度 250℃下熔融捏合所得混合物并造粒，得到薄膜组合物。

以上得到的颗粒于 80℃干燥一昼夜，然后用配有 300 毫米 T-模头的 40 毫米直径的无孔螺杆型挤出机 ($L/D=26$) 于 200℃—240℃机筒温度和 250℃T-模头温度挤出，得到 75 微米厚的薄膜。

表 2 表明了所得薄膜的评价结果。

f) 丙烯酸系层压制件的制备

将上述方法得到的丙烯酸系薄膜利用 160℃压机粘接到 500 微米厚的增塑聚氯乙烯薄膜上。

表 2 示出了所得丙烯酸系层压制件的评价结果。

实施例 3-13 和对比例 4 和 5

以实施例 1 同样方式制备丙烯酸系层压制件，只是使用以下所示的多层结构聚合物(AA-1)作为含丙烯酸系橡胶聚合物(A)。表 1 示出了薄膜的组成，表 2 示出了评价结果。

a') 多层结构聚合物(AA-1)的制备

将以下(i)和(ii)所示的原料放入反应器中并在 75℃氮气氛搅拌下聚合 60 分钟得到最内层聚合物(AA-a)。然后，在 75℃氮气氛搅拌下，滴加以下(iii)所示的原料 60 分钟，以进行聚合和形成交联弹性聚合物层(AA-b)。然后，在 75℃氮气氛搅拌下，滴加以下(iv)所示原料 30 分钟，以进行聚合，形成中间层(AA-d)。接着，在 75℃氮气氛搅拌下，滴加以下(v)所示原料 60 分钟，并在滴加完毕后，再于 75℃氮气氛下搅拌 120 分钟以完成聚合。由此得到的多层结构聚合物(AA-1)的粒径为 0.11 微米。含丙烯酸系橡胶聚合物(AA-1)的最外层的玻璃化转变温度为 68℃。

使用氯化钙，对多层结构聚合物(AA-1)胶乳进行絮凝、聚集和凝固，将所得产品过滤、水洗然后干燥，得到粉末状多层结构聚合物(AA-1)。所得多层结构聚合物(AA-1)的凝胶含量为 75%重量，钙含量为 180ppm。

(i)

去离子水	250 份
二辛基硫代琥珀酸钠	2.0 份
甲醛磺酸钠	0.05 份
硫酸亚铁	0.00024 份
乙二胺四乙酸二钠	0.00072 份

(ii)

MMA	8 份
BuA	1.6 份
BD	0.3 份
AMA	0.1 份
CHP	0.05 份

(iii)

MMA	2 份
BuA	36.5 份
BD	1 份
AMA	0.5 份
CHP	0.5 份

(iv)

MMA	4 份
BuA	5.9 份
AMA	0.1 份
CHP	0.05 份

(v)

MMA	34 份
BuA	6 份
CHP	0.5 份

实施例 14 和 15 以及对比例 1-3

以实施例 3 同样方式制备丙烯酸系层压制件, 只是将丙烯酸基热塑性聚合物(B)的组成改为表 3 中所示的。表 1 示出薄膜的组成, 表 2 示出评价结果。

实施例 16-21

以实施例 3 同样方式制备丙烯酸系层压制件, 只是在制备丙烯酸系层压制件中, 用表 4 所示的各种薄膜替代增塑聚氯乙烯薄膜, 并根据需要使用粘合剂。在所有情况下, 得到外观良好的丙烯酸系层压制件, 在弯曲试验中没有观察到缺陷。

实施例 22

以实施例 3 同样方式制备丙烯酸系层压制件, 只是在丙烯酸薄膜上施以颗粒图案印刷。得到外观良好的丙烯酸系层压制件, 在弯曲试验中没有观察到缺陷。

对比例 6

在聚合含丙烯酸系橡胶聚合物(A-1)之后进行的絮凝、聚集和凝固时, 用硫酸镁替代氯化钙。所得含丙烯酸系橡胶聚合物(A-2)的钙含量不高于测定限度(低于 50ppm)。

以实施例 1 同样方式制备丙烯酸系薄膜, 但使用以上述方法得到的含丙烯酸系橡胶聚合物(A-2)。表 1 示出所得薄膜的组成, 表 2 示出评价结果。

表1

	含丙烯酸系 橡胶聚合物(A)		丙烯酸基热塑 性聚合物(B)		聚合物(C)		具有羟基的线 性聚合物(D)		其它添加剂	
	种类	加入量 (份)	种类	加入量 (份)	加入量 (份)	加入量 (份)	加入量 (份)	种类	加入量 (份)	
实施例1	A-1	70	B-1	30	4	6	PEG20000	2		
实施例2	A-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000	2		
实施例3	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000	2		
实施例4	AA-1	90	B-1	10	4	6	PEG20000	0		
实施例5	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000	2		
实施例6	AA-1	80	B-1	20	0	6	PEG20000	2		
实施例7	AA-1	80	B-1	20	4	0	PEG20000	2		
实施例8	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000 2 Tinuvin P 1.5			
实施例9	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000 2 Tinuvin 234 1.5			
实施例10	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000 2 Tinuvin 1577 1.5			
实施例11	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000 2 Uvinal 408 1.5			
实施例12	AA-1	80	B-1	20	4	15	PEG20000	2		
实施例13	AA-1	80	B-1	20	4	0	PEG20000 2 MBXK-8 2			
实施例14	AA-1	80	B-2	20	4	6	PEG20000	2		
实施例15	AA-1	80	B-3	20	4	6	PEG20000	2		
对比例1	AA-1	80	B-4	20	4	6	PEG20000	2		
对比例2	AA-1	80	B-5	20	4	6	PEG20000	2		
对比例3	AA-1	80	B-6	20	4	6	PEG20000	2		
对比例4	AA-1	60	B-1	40	4	6	PEG20000	2		
对比例5	AA-1	100	0	0	4	0	PEG20000	2		
对比例6	A-2	70	B-1	30	4	0	PEG20000	2		
注:										
	Tinuvin P	苯并三唑类紫外线吸收剂	225	MW	Ciba-Geigy 有限公司产					
	Tinuvin 234	苯并三唑类紫外线吸收剂	448	MW	Ciba-Geigy 有限公司产					
	Tinuvin 1577	三嗪类紫外线吸收剂	425	MW	Ciba-Geigy 有限公司产					
	Uvinal 408	二苯酮类紫外线吸收剂	326	MW	BASF 有限公司产					
	MBXK-8	WMA交联聚合物, 粒径8微米,			Sekisui Kaseihin 产					
	PEG20000	聚乙二醇, MW20000								

注:

Tinuvin P 苯并三唑类紫外线吸收剂
 Tinuvin 234 苯并三唑类紫外线吸收剂
 Tinuvin 1577 三嗪类紫外线吸收剂
 Uvinal 408 二苯酮类紫外线吸收剂
 MBXK-8 MMA交联聚合物, 粒径8微米,
 PEG20000 聚乙二醇, MW20000

MW 225 Ciba-Geigy 有限公司产
 MW 448 Ciba-Geigy 有限公司产
 MW 425 Ciba-Geigy 有限公司产
 MW 326 BASF 有限公司产
 Sekisui Kaseihin 产

表2

	薄膜特性					丙烯酸系层压制件的评价结果		
	凝胶含量 (%)	拉伸断裂 延伸率 (%)*	表面光泽度 (%)*	成膜性	抗热水增白性	弯曲测试	抗老化性	
实施例1	50	185	42	○	34	△	-	
实施例2	57	230	44	△	38	△	-	
实施例3	54	225	32	○	33	○	××	
实施例4	60	182	33	△	38	○	-	
实施例5	55	190	29	○	52	○	-	
实施例6	56	213	34	△	31	○	-	
实施例7	57	241	138	○	28	○	-	
实施例8	53	231	33	○	32	○	×	
实施例9	53	223	35	○	34	○	○	
实施例10	54	236	31	○	33	○	○	
实施例11	53	232	30	○	35	○	×	
实施例12	50	191	12	○	46	○	-	
实施例13	59	181	93	○	36	○	-	
实施例14	54	192	28	○	32	○	-	
实施例15	54	265	45	○	43	○	-	
对比例1	54	132	43	○	34	×	-	
对比例2	54	-	-	×	-	-	-	
对比例3	54	-	-	×	-	-	-	
对比例4	40	128	36	○	32	×	-	
对比例5	71	-	-	×	-	-	-	
对比例6	50	187	43	○	68	-	-	

注*: 该百分数不是重量百分数。

表3

样品号	聚合组成			聚合物特性	
	MMA(份)	BuA(份)	NOM(份)	玻璃化转变 温度(°C)	重均分子量
B-1	77	23	0.12	51	20×10^4
B-2	83.5	16.5	0.12	65	21×10^4
B-3	72	28	0.12	41	20×10^4
B-4	87	13	0.12	72	21×10^4
B-5	77	23	0.3	51	9×10^4
B-6	77	23	0.06	51	34×10^4

表 4

	基 膜	
	基 材	印 刷
实施例 16	增塑聚氯乙 烯 (Dainippon Insatsu K.K.产)	无
实施例 17	增塑粘 土 (氯 乙 烯) (Dainippon Insatsu K.K.产)	颗粒图案印刷
实施例 18	聚丙 烯 (Dainippon Insatsu K.K.产)	颗粒图案印刷
实施例 19'	ABS 树脂 (Diapet 3001M,Mitsubishi Rayon K.K.产)	无
实施例 20'	聚碳酸酯 (Tufion A2500,Idemitsu Sekiyukagaku K.K.)	无
实施例 21'	PET 树脂(PETG-14471,Eastman 有限公司产)	无

注：* 实施例 19-21 所用的片材是用配有实施例 1 所用的 T-模头的挤出机制备的 500 微米厚的片材。

按照本发明，可以得到具有良好的加工性和在高速弯曲加工点滴滴等等时不断裂的丙烯酸系薄膜。通过层压粘接薄膜，得到的丙烯酸系层压制件可用作建筑材料或可提供良好装饰作用的类似物。